

EUROPEAN PATENT OFFICE

(f)

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07157553
PUBLICATION DATE : 20-06-95

APPLICATION DATE : 08-12-93
APPLICATION NUMBER : 05307870

APPLICANT : UNITIKA LTD;

INVENTOR : IWAYA YOSHIKI;

INT.CL. : C08G 63/78 C08G 63/91

TITLE : PRODUCTION OF BIODEGRADABLE POLYESTER COPOLYMER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject copolymer which is excellent in biodegradability, strength, heat resistance and useful for disposable vessel or thread for surgery by effecting ester-interchange reactions between specific polyester mixture in the presence of a glycol until a substance melting at a specified temperature is obtained, and then subjecting the ester-interchanged product to the polymerization.

CONSTITUTION: A mixture of aliphatic polyester such as polyglycolide or polylactide with an aromatic polyester such as polyethylene-terephthalate is subjected to ester-interchange reaction in the presence of a glycol such as ethylene glycol or 1,2-propanediol or water, until a substance having a melting point lower than those of the aliphatic polyester and the aromatic polyester is obtained, then the product is polymerized under a reduced pressure to give the object copolymer.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(5)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-157553

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/78	N L K			
63/91	N L L			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-307870

(22) 出願日 平成5年(1993)12月8日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 工業技術院生命工学工業技術研究所長 (外3名)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(74) 上記1名の代理人 弁理士 青山 稔 (外2名)

(72) 発明者 常盤 豊

茨城県つくば市東1丁目1番3 工業技術院 生命工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 実用的に優れた物性および高い生分解性を有する共重合体の製造方法を提供する。

【構成】 脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの混合物を水又はグリコールの共存下で加熱溶融して前記脂肪族ポリエステル及び芳香族ポリエステルの融点に比べて低い融点を有する物質が得られるまでエステル交換反応を行った後、減圧下で脱水又は脱グリコール縮合重合させることを特徴とする生分解性ポリエステル共重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの混合物を水又はグリコールの共存下で前記脂肪族ポリエステル及び芳香族ポリエステルの融点に比べて低い融点を有する物質が得られるまで加熱溶解してエステル交換反応を行った後、減圧下で重合させることを特徴とする生分解性ポリエステル共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は生分解性を有するポリエステル共重合体の新規な製造方法に関するものであり、さらに詳しくはエステル交換反応効率が高い高重合度のポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、生分解性を有する合成高分子の研究開発が盛んに進められ、医療分野をはじめ、昨今の環境保全および廃プラスチック処理問題とも関連して農林業分野および一般包装用等の幅広い分野で応用されつつある。その中でも、脂肪族ポリエステルは一般に種々のリパーゼや豚肝臓エステラーゼによって加水分解されることが知られている【ネーチャー (Nature)、Vol. 270、11月3日、76、1977】。しかし、このような脂肪族ポリエステルは生分解性を示すが融点が低く、一般に高分子量体が得られ難いため、耐熱性や強度等の点で実用性に欠き、容器、フィルム、繊維等の広範囲の分野で汎用樹脂として利用し得るものではなかった。

【0003】これらの問題を解決するため、優れた生分解性を有する脂肪族ポリエステルと優れた物性を有する芳香族ポリエステルからエステル交換反応によってポリエステル共重合体を形成し、耐熱性、強度等の物性および生分解性が共に優れたポリマーを得ようとする試みがなされた(ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス(J. of Appl. Polym. Sci.) 26巻、441頁、(1981))。これらの方法ではエステル交換反応は、脂肪族ポリエステル及び芳香族ポリエステルの融点(特に、脂肪族ポリエステルの融点)に比べてかなり高温域で行うため、所望の生成物を得るまでの熟履歴で熱分解が生じて共重合体の分子量が著しく低下し、十分な力学物性を持ったポリエステル共重合体が得られ難いという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記点に鑑み、実用的に優れた耐熱性、強度等の物性を有し、かつ、高い生分解性を有する生分解性ポリエステル共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの混合物に、水又はグリ

コール共存下で所定の重合処理を施すことにより、従来技術に比べて分子量が高く、分子量分布の狭いポリエステル共重合体が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの混合物を水又はグリコールの共存下で加熱溶解して前記脂肪族ポリエステル及び芳香族ポリエステルの融点に比べて低い融点を有する物質が得られるまでエステル交換反応を行った後、減圧下で脱水または脱グリコール縮合重合させることを特徴とする生分解性ポリエステル共重合体の製造方法を提供するものである。

【0007】本明細書において、脂肪族ポリエステル(脂環族ポリエステルを含む)としては、直鎖脂肪族ポリエステルおよび側鎖脂肪族ポリエステルのいずれも使用することができ、その構造は特に限定されない。ポリエステルは公知のいずれの方法で得てもよく、例えば、ジオールとジカルボン酸との重合、ヒドロキシ基を有するカルボン酸の重合、カプロラク톤の開環重合、微生物により産生されたもの等が挙げられる。

【0008】直鎖脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン、ポリ-3-ヒドロキシプロピオネート、ポリ-4-ヒドロキシブチレート、ポリ-5-ヒドロキシバリレート、ポリ-7-ヒドロキシヘプタノエート、ポリ-8-ヒドロキシオクタノエート、ポリ-9-ヒドロキシノナノエート、ポリ-10-ヒドロキシデカノエート、ポリ-11-ヒドロキシウンデカノエート、ポリ-12-ヒドロキシドデカノエート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリエチレンセバケート、ポリジエチレンセバケート、ポリメチルエチレンアジペート、ポリメチルエチレンセバケート、ポリテトラメチレンサクシネート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリプロピレンオキサレート等が挙げられる。

【0009】側鎖脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリラクチド、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、ポリ-3-ヒドロキシバリレート、ポリ-3-ヒドロキシカプロエート、ポリ-3-ヒドロキシヘプタノエート、ポリ-3-ヒドロキシオクタノエート、ポリ-3-ヒドロキシノナノエート、ポリ-3-ヒドロキシデカノエート、ポリ-3-ヒドロキシドデカノエート、ポリ-3-メチル-5-ヒドロキシバリレート、ポリピバロラクトン、ポリ-3,3-ジメチルプロピレンオキサレート、ポリ-3,3-ジメチルプロピレンアジペート等が挙げられ、これらに限定されるものではない。しかしながら、生分解性の面からは、置換基は炭素数1~9のアルキル基であることが好ましい。これら脂肪族ポリエステルは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用い

ることができる。

【0010】本発明に用いる芳香族ポリエステルは、公知の方法で製造されるものであってもよく、例えば、芳香族環を有するジカルボン酸とジオールとの重合が一般的である。好適な芳香族ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0011】これらの原料の脂肪族ポリエステルおよび芳香族ポリエステルについては、特にその分子量は限定されず、市販のものをそのまま用いることもできる。脂肪族ポリエステルの数平均分子量は500~50000、特に好ましくは4000~100000程度である。芳香族ポリエステルの数平均分子量は500~100000、特に好ましくは20000~50000である。

【0012】脂肪族ポリエステルに対する芳香族ポリエステルの含量が大きい程、優れた物性を有する共重合体を得られるが、その含量が多すぎると芳香族濃度が高くなり、分子鎖の剛直性が大きくなってその生分解性は悪くなる。したがって、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの合計に対する芳香族ポリエステル含量は90モル%以下にするのが好ましい。実用的な物性を有する共重合体を得るためには、芳香族ポリエステル含量は5モル%以上にするのが好ましい。さらに好ましくは、芳香族ポリエステルの含量は20~70モル%である。

【0013】本発明で用いるグリコールは一般的に使用されているものであってもよく、具体的には炭素数2~10、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~4である。好適なグリコールの例としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール等が挙げられる。脂肪族ポリエステルおよび芳香族ポリエステルとの相溶性の面から、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールが好ましい。

【0014】水またはグリコールの添加量はエステル交換反応の反応速度に関与する因子として重要であり、一般に共重合体構成ユニット単位総数に対し、100~1モル%、特に好ましくは30~4モル%程度を添加することが好ましい。これは添加された水またはグリコールが脂肪族ポリエステルおよび/または芳香族ポリエステルの解重合反応に供されるためである。したがって水

またはグリコールの添加量が多すぎる場合、沸点の低い解重合体の割合が高くなり、減圧工程においてこれら解重合体の留出割合が高くなることによりポリマーの収率が悪くなるというマイナスの効果となる。一方、水またはグリコールの添加量が少なすぎる場合では、エステル交換反応速度の向上は認められず、減圧工程を行っても高分子の共重合体を得ることができない。

【0015】本発明を実施する場合、1種または2種以上の脂肪族ポリエステルと1種または2種以上の芳香族ポリエステルの混合物を、水またはグリコールの共存下、不活性ガス中で加熱溶融して攪拌し、原料ポリマー（脂肪族ポリエステル及び芳香族ポリエステル）の融点に比べて低い融点を有する生成物ポリマーが得られるまで反応を行った後、減圧下で重合する。本発明において、融点を測定するにはパーキン・エルマー（PERKIN ELMER）社製示差走査熱量計DSC7を用いて測定すればよい。このとき「低い融点」とは生成物ポリマーが原料ポリマー（脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリアミドの混合物）よりも少なくとも5℃低い融点、より好ましくは少なくとも10℃低い融点を有することを意味する。加熱温度は、原料ポリマーが均一に溶解する温度以上であればよく、あまり高すぎると原料ポリマーが熱分解する恐れがあり、好ましくない。

【0016】この場合、触媒として無水酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、テトラ-*n*-ブチルチタネートなどの慣用のエステル交換触媒を用いてもよく、反応系を攪拌することによりエステル交換反応速度を高めることができる。

【0017】水またはグリコール共存下での反応では、まず主として脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの混合物の解重合反応による低分子化が起こり、これに連続してあるいは競争してエステル交換反応が進行し、反応時間の経過とともにエステル交換反応割合が増加し、原料の脂肪族ポリエステルおよび芳香族ポリエステルよりも分子量の著しく低い低分子量の脂肪族ポリエステルブロックと低分子量の芳香族ポリエステルブロックが多数交互結合した共重合体を得られる。

【0018】本発明は共存した水またはグリコールによる解重合反応に特徴を有するものであり、これにより脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルとの溶融混合体の溶融粘性は反応初期段階で速やかに低下し、水またはグリコールを共存させない従来法（前述のジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス、26巻、441頁、（1981））に比べてエステル交換反応効率が大きく向上する。さらに原料ポリマーに比べて明確に低い融点を有する共重合体を得られた時点で、反応系内を減圧状態にすることによって、脱水反応または脱グリコール反応が起こる。同時に縮重合が生じて従来法に比べて非常に分子量が大きく、分子量分布の狭いポリエステル共重合体を得ることができる。水またはグリコー

ルを予め共存させないでエステル交換反応のみで共重合体の合成を行う場合、十分なエステル交換反応速度を有する温度範囲においては、反応時間の経過とともに共重合体の分子量は著しく低下する傾向にあり、熱分解による共重合体の着色化も顕著になる。また、反応系の減圧化に際しても、共重合体の分解、着色が著しく加速される方向にあり、本発明に見られるような急激な共重合体の高分子量化は起こらない。

【0019】本発明で得られるポリエステル共重合体は低分子量の脂肪族ポリエステルブロックと低分子量の芳香族ポリエステルブロックが多数交互に結合した構造を有しており、原料の芳香族ポリエステルに比べて融点の低いもの程、より低分子量のブロックを含む。脂肪族ポリエステル共重合体は、前記構造によって生分解性を示し、また平均芳香族ポリエステルブロック長が短い（低分子量である）程、特に共重合体中の芳香族ポリエステルブロックの平均重合度が25以下の整数の場合において、生分解性が優れることが報告されている（前述のジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス、26巻、441頁、（1981））。したがって、原料の種類及び配合、反応温度、反応時間、触媒種類及び量、水またはグリコールの量等を変更し、生成物の融点をコントロールすることにより、所望の生分解性を有するポリエステル共重合体を得ることができる。

【0020】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）2.2kg、ポリエチレンテレフタレート（数平均分子量25000、ユニチカ（株）製、NES-2040）2.8kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）とを加圧及び減圧可能な反応装置に入れ、窒素雰囲気下で270℃に昇温し、撹拌しながら4時間反応を行った。その後、装置内雰囲気を減圧状態にし、水を留出させ、十分にトルクが上がったところで常圧に戻し、払い出した後に熔融反応物を放冷して、共重合体を得た。

【0021】得られた試料について、パーキン・エルマー（PERKIN ELMER）社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は154℃であり、原料ポリエチレンテレフタレートに比べて約110℃低い値であった。次に、脂肪族ポリエステルに対して良溶媒であり、芳香族ポリエステルに対して貧溶媒であるクロロホルムを用いてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分を分けた。その可溶分（回収率9.7重量%）および不溶分（85.4重量%）について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、可溶分および不溶分の両方とも、ポリカプロラクトン固有の赤外吸収スペクトル

（2950cm⁻¹付近）とポリエチレンテレフタレートに固有の吸収スペクトル（730cm⁻¹付近）を示し、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。

【0022】次に、この試料の溶液粘度（フェノール+1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（1:1）溶媒、測定温度：20℃）を測定した結果、極限粘度は0.96であった。また、ウォーターズ（Waters）社製ALC/GPCを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（カラム：Waters ultrastayragel linear（7.8mmφ×30cm）2本、m-クレゾール溶媒、検出器：示差屈折計、標準物質：単分散ポリスチレン）による分子量測定の結果、数平均分子量が32000、重量平均分子量が58000、分散度が1.8であった。得られた共重合体の色調は良好であり、ほとんど着色は認められなかった。

【0023】実施例2

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）1.3kg、ポリエチレンテレフタレート（数平均分子量25000、ユニチカ（株）製、NES-2040）3.7kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0024】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は196℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分（回収率5.7重量%）と不溶分（91.3重量%）について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は1.03、数平均分子量が37000、重量平均分子量が68000、分散度が1.7であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0025】実施例3

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）3.2kg、ポリエチレンテレフタレート（数平均分子量25000、ユニチカ（株）製、NES-2040）1.8kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0026】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は132℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は

0.89、数平均分子量が26000、重量平均分子量が45000、分散度が1.7であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0027】実施例4

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）2.2kg、ポリエチレンテレフタレート（数平均分子量25000、ユニチカ（株）製、NES-2040）2.8kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）およびエチレングリコール500g（10重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0028】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は168℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は0.92、数平均分子量が30000、重量平均分子量が85000、分散度が2.8であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0029】実施例5

水200gの代わりにエチレングリコール500g（10重量%）を用いる以外は実施例2と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は209℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は1.06、数平均分子量が38000、重量平均分子量が90000、分散度が2.4であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0030】実施例6

水200gの代わりにエチレングリコール500g（10重量%）を用いる以外は実施例3と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は148℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は0.92、数平均分子量が27000、重量平均分子量が105000、分散度が3.8であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

た。

【0031】実施例7

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）2.0kg、ポリブチレンテレフタレート（数平均分子量30000）3.0kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0032】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は133℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は0.92、数平均分子量が28000、重量平均分子量が49000、分散度が1.7であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0033】実施例8

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）2.0kg、ポリブチレンテレフタレート（数平均分子量30000）3.0kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）およびブタンジオール500g（10重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0034】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は139℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は0.86、数平均分子量が29000、重量平均分子量が55000、分散度が1.9であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0035】実施例9

窒素雰囲気下での加熱温度が280℃である以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は122℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は1.02、数平均分子量が32000、重量平均分子量が73000、分散度が1.6であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0036】実施例10

窒素雰囲気下での加熱温度が280℃である以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は143℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は0.88、数平均分子量が25000、重量平均分子量が46000、分散度が1.8であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0037】比較例1

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）2.2kg、ポリエチレンテレフタレート（数平均分子量25000、ユニチカ（株）製、NES-2040）2.8kg、及び無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）とを加圧及び減圧可能な反応装置に入れ、窒素雰囲気下で280℃に昇温し、撈拌しながら4時間反応を行った。払い出した後、溶融反応物を放冷して、共重合体を得た。

【0038】得られた試料について、パーキン・エルマー（PERKIN ELMER）社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は208℃であった。次に、脂肪族ポリエステルに対して良溶媒であり、芳香族ポリエステルに対して貧溶媒であるクロロホルムを用いてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分を分けた。その可溶分（回収率29.7重量%）および不溶分（55.4重量%）について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、可溶分および不溶分の両方とも、ポリカプロラクトン固有の赤外吸収スペクトル（2950cm⁻¹付近）とポリエチレンテレフタレート固有の赤外吸収スペクトル（730cm⁻¹付近）を示し、得られた試料が脂肪族及び芳香族のポリエステル共重合体であることが確認された。

【0039】次に、この試料の溶液粘度（フェノール+1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（1:1）溶媒、測定温度：20℃）を測定した結果、極限粘度は0.32であった。得られた共重合体は極めて脆いものであった。

【0040】比較例2

反応時間が6時間である以外は比較例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は177℃であった。また、この試料の極限粘度は0.28であった。

【0041】比較例3

比較例2と同様にして6時間反応を行った後、装置雰囲気を減圧状態にし、2時間撈拌した後、常圧に戻し、溶

融反応物を払い出し、放冷して共重合体を得た。得られた生成物は著しく着色しており、褐色を呈していた。これは、減圧操作によって単に分解が促進されたためと考えられる。

【0042】比較例4

反応時間が8時間であり、窒素雰囲気下での加熱温度が270℃である以外は比較例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は247℃であった。また、この試料の極限粘度は0.63であった。この試料は比較例1に比較して脆性が改善されているが、エステル交換反応はほとんど進行していないと考えられる。

【0043】比較例5

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）2.0kg、ポリブチレンテレフタレート（数平均分子量30000）3.0kgおよび無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）を用いる以外は比較例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は197℃であった。また、この試料の極限粘度は0.36であった。

【0044】次に、実施例および比較例から得られた共重合体についての生分解性評価および物性評価を行った結果について説明する。

試験例1

脂肪族ポリエステルアミド共重合体は、前述したように、低分子量の脂肪族ポリエステルブロックと低分子量の芳香族ポリエステルブロックが交互に共重合することによって生分解性を示し、また平均芳香族ポリエステルブロック長が短い程、共重合体の融点が低くなると共に、共重合体中の芳香族ポリエステルブロックの平均重合度が25以下の整数の場合において、生分解性が優れることが報告されている（ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス、26巻、441頁、（1981））。

【0045】実施例の共重合体の融点は、いずれも原料芳香族ポリエステルに比べて大きく低下しており、測定の結果によって、芳香族ポリエステルブロックの平均重合度が20以下であることが確認されている。したがって、実施例の共重合体は、いずれも優れた生分解性を有すると言える。

【0046】さらに、実施例に示した共重合体の生分解性を評価するため、それぞれの共重合体のフィルムを土壌中に3ヶ月間埋め、形状観察を行った。その結果、実施例の共重合体はいずれもフィルム上にカビ（糸状菌）が生え、かつ無数の微細な穴があいており、フィルム形状は明らかに崩れているのが観察された。したがって、本発明で得られた共重合体は生分解性に優れていること

がわかる。

【0047】試験例2

実施例および比較例より得られた共重合体フィルム of 引張強度を測定した。その結果を表1に示す。表1より明らかのように、本発明で得られた共重合体は引張強度に優れている。

【0048】

【表1】

	引張強度 (kg/cm ²) *
実施例 1	420
実施例 2	460
実施例 3	370
比較例 1	190
比較例 2	160
比較例 4	140

* 未延伸フィルムの状態で測定

* 【0049】

【発明の効果】本発明によれば、優れた物性を有する生分解性ポリエステル共重合体を得ることができる。本発明で得られた共重合体は、土壌などの自然環境中で完全に分解されるとともに、引張強度、耐熱性（融点）等の物性も良好で、使い捨ての容器、コップ、シート、袋、紐、フィルム、繊維、コーティング剤、バインダー、成形品等を使用することができる。さらに医薬分野では、その生分解性を利用して手術用の糸や体内における徐放化薬剤担体として利用し得るものであるが、これに限られるわけではなく広い分野での応用が期待できる。

* 10

フロントページの続き

(72)発明者 河西 将利

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

※

※(72)発明者 向井 克之

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

30 (72)発明者 岩屋 嘉昭

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the still more detailed manufacture method of high-polymer polyester that ester exchange reaction efficiency is high, about the new manufacture method of a polyester copolymer of having biodegradability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, it is advanced briskly, a medical field is begun, the environmental preservation and waste plastic processing problem of these days are related, and research and development of the synthetic macromolecule which has biodegradability are being applied in the broad fields the field for agricultural and forestry industries, for general packing, etc. Also in it, it is known that aliphatic polyester will generally be understood by various lipase and various pig liver esterase an added water part (Nature (Nature) and Vol. November [270 or] 3, and [76, 1977]). However, although biodegradability is shown, since the melting point was low and a high molecular weight object was generally hard to be acquired, such aliphatic polyester was not what lacks in practicality in respect of thermal resistance, intensity, etc., and can be used as a general-purpose resin in wide range fields, such as a container, a film, and fiber.

[0003] In order to solve these problems, the polyester copolymer was formed according to the ester exchange reaction from the aliphatic polyester which has the outstanding biodegradability, and the aromatic polyester which has the outstanding physical properties, and the attempt which is going to obtain polymer excellent in both physical properties and biodegradability, such as thermal resistance and intensity, was made (26 journal OBU applied polymer sciences (J. of Appl. Polym.Sci.), 441 pages, (1981)). By these methods, in order to perform an ester exchange reaction by the remarkable pyrosphere compared with the melting point (especially melting point of aliphatic polyester) of aliphatic polyester and an aromatic polyester, the pyrolysis arose in the heat history until it obtains a desired product, and it had the problem that the polyester copolymer in which the molecular weight of a copolymer fell to remarkably and had sufficient dynamics physical properties was hard to be obtained.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering the manufacture method of a biodegradability polyester copolymer of having physical properties which were excellent practical, such as thermal resistance and intensity, in view of the point describing above, and having high biodegradability.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that such a trouble should be solved, by performing polymerization predetermined in the bottom of water or glycol coexistence to the mixture of aliphatic polyester and an aromatic polyester, this invention persons have high molecular weight compared with the conventional technology, find out that a polyester copolymer with narrow molecular weight distribution can be manufactured, and came to complete this invention.

[0006] That is, this invention offers the manufacture method of the biodegradability polyester copolymer

characterized by carrying out dehydration or a ** glycol condensation polymerization under reduced pressure, after performing an ester exchange reaction until the matter which carries out heating fusion of the mixture of aliphatic polyester and an aromatic polyester under coexistence of water or a glycol, and has the low melting point compared with the melting point of the aforementioned aliphatic polyester and an aromatic polyester is obtained.

[0007] In this specification, as aliphatic polyester (alicyclic group polyester is included), both straight chain aliphatic polyester and side-chain aliphatic polyester can be used, and especially the structure is not limited. Polyester may be obtained by which the well-known method, for example, what was produced by the polymerization of a diol and a dicarboxylic acid, the polymerization of the carboxylic acid which has a hydroxy group, the ring opening polymerization of a caprolactone, and the microorganism is mentioned.

[0008] As straight chain aliphatic polyester, for example Poly glycolide, the poly caprolactone, Poly 3-hydroxy propionate, Poly 4-hydroxy butyrate, A Poly 5-hydroxy barricade rate, Poly 7-hydroxy heptanoate, Poly 8-hydroxy octanoate, Poly 9-hydroxy nonanoate, Poly 10-hydroxydecanoate, Poly 11-HIDOROKISHIUNDEKANOETO, Poly 12-hydroxide decanoate, polyethylene succinate, Polybutylene succinate, a polyethylene OKISA rate, a polybutylene OKISA rate, Polyethylene sebacate, polydiethylene sebacate, the poly methyl-ethylene horse mackerel peat, Poly methyl-ethylene sebacate, polytetramethylene succinate, a polytetramethylene horse mackerel peat, a polyhexamethylene horse mackerel peat, a polypropylene OKISA rate, etc. are mentioned.

[0009] As side-chain aliphatic polyester, for example The poly lactide, Poly 3-hydroxy butyrate, A Poly 3-hydroxy barricade rate, Poly 3-hydroxy KAPUROETO, Poly 3-hydroxy heptanoate, Poly 3-hydroxy octanoate, Poly 3-hydroxy nonanoate, Poly 3-hydroxydecanoate, Poly 3-hydroxide decanoate, a Poly 3-methyl-5-hydroxy barricade rate, poly PIBARO lactone, Poly 3, 3-dimethyl propylene OKISA rate, Poly 3, 3-dimethyl propylene horse mackerel peat, etc. mention, and **** is not limited to these. However, as for a substituent, from the field of biodegradability, it is desirable that it is the alkyl group of carbon numbers 1-9. These aliphatic polyester is independent or can be used combining two or more sorts.

[0010] The aromatic polyester used for this invention has the common polymerization of the dicarboxylic acid and diol which may be manufactured by the well-known method and have an aromatic ring. As an example of a suitable aromatic polyester, a polyethylene terephthalate, polyethylene isophthalate, a polybutylene terephthalate, polytetramethylene terephthalate, Poly 1, 4-cyclohexane dimethylene terephthalate, polyethylene -2, 6-naphthalate, etc. are mentioned. these are independent -- it is -- it can use combining two or more sorts

[0011] About the aliphatic polyester and the aromatic polyester of these raw materials, especially the molecular weight is not limited but can also use a commercial thing as it is. the number average molecular weight of aliphatic polyester -- 500-500000 -- it is 4000 to about 100000 especially preferably the number average molecular weight of an aromatic polyester -- 500-100000 -- it is 20000-50000 especially preferably

[0012] Although the copolymer which has the outstanding physical properties is obtained so that the content of the aromatic polyester to aliphatic polyester is large, if there are too many the contents, aromatic concentration will become high, the stiffness of a chain becomes large, and the biodegradability becomes bad. Therefore, as for the aromatic-polyester content to the sum total of aliphatic polyester and an aromatic polyester, it is desirable to make it less than [90 mol %]. In order to obtain the copolymer which has practical physical properties, as for an aromatic-polyester content, it is desirable to carry out more than 5 mol %. The content of an aromatic polyester is 20-70-mol % still more preferably.

[0013] that for which the glycol used by this invention is generally used -- you may be -- concrete -- carbon numbers 2-10 -- desirable -- carbon numbers 2-8 -- they are carbon numbers 2-4 more preferably As an example of a suitable glycol, ethylene glycol, 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol, 1, 3-butanediol, 3, and 3-dimethyl -1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, 1, 7-heptane diol, 1, and 8-octanediol etc. is mentioned. Ethylene glycol [from the field of compatibility with aliphatic

polyester and an aromatic polyester], 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol, 1, 3-butanediol, 3, and 3-dimethyl -1, 3-propanediol, 1, and 4-butanediol is desirable.

[0014] The addition of water or a glycol is important as a factor which participates in the reaction rate of an ester exchange reaction, and, generally it is desirable to add about 30-4 mol % preferably especially to a copolymer composition unit unit total 100-1-mol%. This is because the depolymerization reaction of aliphatic polyester and/or an aromatic polyester is presented with the added water or the glycol.

Therefore, when there are too many additions of water or a glycol, the rate of the low depolymerization object of the boiling point becomes high, and the distillate rate of these depolymerization object serves as an effect of minus that the yield of polymer becomes bad by the bird clapper highly, in a reduced pressure process. On the other hand, in the case where there are too few additions of water or a glycol, even if the improvement in ester exchange reaction speed is not accepted but performs a reduced pressure process, the copolymer of a macromolecule cannot be obtained.

[0015] When carrying out this invention, under coexistence of water or a glycol, and in inert gas, heating fusion is carried out, the mixture of one sort or two sorts or more of aliphatic polyester, one sort, or two sorts or more of aromatic polyesters is agitated, and after reacting until the product polymer which has the low melting point compared with the melting point of raw material polymer (aliphatic polyester and aromatic polyester) is obtained, a polymerization is carried out under reduced pressure. What is necessary is just to measure in this invention using the Perkin-Elmer (PERKIN ELMER) differential scanning calorimeter DSC7 to measure the melting point. At this time, "the low melting point" means having the melting point with product polymer lower at least 5 degrees C than raw material polymer (aliphatic polyester and mixture of an aliphatic polyamide), and the more desirable melting point low at least 10 degrees C. If heating temperature is too high not much, it has a possibility that raw material polymer may pyrolyze, and is not [that what is necessary is just more than the temperature that raw material polymer dissolves uniformly] desirable.

[0016] In this case, the ester-interchange catalyst of common use, such as an acetic-anhydride zinc, zinc-stearate, benzoic-acid zinc, and tetrapod-n-butyl titanate, may be used as a catalyst, and ester exchange reaction speed can be raised by agitating the system of reaction.

[0017] at the reaction under water or glycol coexistence, low-molecular-ization by the depolymerization reaction of the mixture of aliphatic polyester and an aromatic polyester mainly takes place first, and this is followed -- it is -- it competes, an ester exchange reaction advances, an ester exchange reaction rate increases with progress of reaction time, and the copolymer much aliphatic polyester blocks of low low molecular weight with molecular weight more remarkable than the aliphatic polyester and the aromatic polyester of a raw material and aromatic-polyester blocks of low molecular weight carried out [the copolymer] mutual combination is obtained

[0018] what has the feature for the depolymerization reaction by the water or the glycol with which this invention coexisted -- it is -- thereby -- melting of aliphatic polyester and an aromatic polyester -- the melt viscosity of a mixture falls promptly by the reaction initial stage, and its ester exchange reaction efficiency improves greatly compared with the conventional method (the above-mentioned journal OBU applied polymer science, 26 volumes, 441 pages, (1981)) which does not make water or a glycol live together When the copolymer which furthermore has the low melting point clearly compared with raw material polymer is obtained, dehydration or a ** glycol reaction occurs by changing the inside of the system of reaction into a reduced pressure state. A condensation polymerization arises simultaneously, compared with a conventional method, molecular weight is very large, and a polyester copolymer with narrow molecular weight distribution can be obtained. When compounding a copolymer only by the ester exchange reaction without making water or a glycol live together beforehand, in the temperature requirement which has sufficient ester exchange reaction speed, with progress of reaction time, the molecular weight of a copolymer tends to fall remarkably and coloring-ization of the copolymer by the pyrolysis also becomes remarkable. Moreover, even if it faces reduced pressure-ization of the system of reaction, decomposition of a copolymer and coloring tend to be accelerated remarkably and macromolecule quantification of a rapid copolymer which is looked at by this invention does not take place.

[0019] The polyester copolymer obtained by this invention has the structure which much aliphatic polyester blocks of low molecular weight and aromatic-polyester blocks of low molecular weight combined by turns, and the lower thing of the melting point includes the block of low molecular weight more compared with the aromatic polyester of a raw material. It is reported that an aliphatic polyester copolymer shows biodegradability according to the aforementioned structure, and biodegradability is especially [be / (it is low molecular weight) / short / the average aromatic-polyester block length] excellent when the average degree of polymerization of the aromatic-polyester block in a copolymer is 25 or less integer (the above-mentioned journal OBU applied polymer science, 26 volumes, 441 pages, (1981)). Therefore, the polyester copolymer which has desired biodegradability can be obtained by changing the amount of the kind of raw material and combination, reaction temperature, reaction time, a catalyst kind and an amount, water, or a glycol etc., and controlling the melting point of a product.

[0020]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained concretely.

Example 1 poly caprolactone (number-average-molecular-weight 80000, Nippon Unicar make, tone P-787 (trademark)) 2.2kg, polyethylene-terephthalate (number-average-molecular-weight 25000, Unitika, Ltd. make, NES-2040) 2.8kg, 25g (0.5 % of the weight) of acetic-anhydride zinc, and 200g (4 % of the weight) of water were put into the reactor in which pressurization and reduced pressure are possible, and the reaction was performed for 4 hours, having carried out the temperature up to 270 degrees C, and agitating under nitrogen atmosphere. Then, change the atmosphere in equipment into a reduced pressure state, and water was made to distill, after returning and paying out an ordinary pressure in the place which torque fully went up, the melting reactant was cooled radiationally, and the copolymer was obtained.

[0021] About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer (PERKIN ELMER) differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 154 degrees C, and was about 110-degree-C low value compared with the raw material polyethylene terephthalate. Next, to aliphatic polyester, it is a good solvent, the Soxhlet extraction was performed using the chloroform which is a poor solvent to the aromatic polyester, and extractives and insoluble matter were divided. Infrared-absorption-spectrum analysis was performed about the extractives (9.7 % of the weight of recovery) and insoluble matter (85.4 % of the weight). Consequently, both extractives and insoluble matter showed the infrared absorption spectrum (2950cm⁻¹ neighborhood) peculiar to the poly caprolactone, and the absorption spectrum (730cm⁻¹ neighborhood) peculiar to a polyethylene terephthalate, and it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer.

[0022] Next, limiting viscosity was 0.96 as a result of measuring the solution viscosity (a phenol +1, 1 and 2, 2-tetrachloroethane (1:1) solvent, measurement temperature:20 degree C) of this sample. Moreover, for number average molecular weight, 32000 and weight average molecular weight were [58000 and degree of dispersion] 1.8 as a result of the determination of molecular weight by the gel permeation chromatography (column : two Waters ultrastryragel linear(s) (7.8mm phix30cm), m-cresol solvent, a detector : a differential refractometer, the standard substance : mono dispersion polystyrene) using Waters (Waters) ALC/GPC. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was hardly accepted.

[0023] The copolymer was obtained like the example 1 except using example 2 poly caprolactone (number-average-molecular-weight 80000, Nippon Unicar make, tone P-787 (trademark)) 1.3kg, polyethylene-terephthalate (number-average-molecular-weight 25000, Unitika, Ltd. make, NES-2040) 3.7kg, 25g (0.5 % of the weight) of acetic-anhydride zinc, and 200g (4 % of the weight) of water.

[0024] About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 196 degrees C. Next, the Soxhlet extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives (5.7 % of the weight of recovery), and insoluble matter (91.3 % of the weight). Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 1.03 and number average molecular weight, 37000 and weight average

molecular weight were [68000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 1.7. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0025] The copolymer was obtained like the example 1 except using example 3 poly caprolactone (number-average-molecular-weight 80000, Nippon Unicar make, tone P-787 (trademark)) 3.2kg, polyethylene-terephthalate (number-average-molecular-weight 25000, Unitika, Ltd. make, NES-2040) 1.8kg, 25g (0.5 % of the weight) of acetic-anhydride zinc, and 200g (4 % of the weight) of water.

[0026] About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 132 degrees C. Next, the Soxhlet extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives and insoluble matter. Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 0.89 and number average molecular weight, 26000 and weight average molecular weight were [45000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 1.7. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0027] The copolymer was obtained like the example 1 except using example 4 poly caprolactone (number-average-molecular-weight 80000, Nippon Unicar make, tone P-787 (trademark)) 2.2kg, polyethylene-terephthalate (number-average-molecular-weight 25000, Unitika, Ltd. make, NES-2040) 2.8kg, 25g [of acetic-anhydride zinc] (0.5 % of the weight), and ethylene glycol 500g (10 % of the weight).

[0028] About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 168 degrees C. Next, the Soxhlet extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives and insoluble matter. Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 0.92 and number average molecular weight, 30000 and weight average molecular weight were [85000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 2.8. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0029] The copolymer was obtained like the example 2 except using ethylene glycol 500g (10 % of the weight) instead of 200g of example 5 water. About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 209 degrees C. Next, the Soxhlet extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives and insoluble matter. Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 1.06 and number average molecular weight, 38000 and weight average molecular weight were [90000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 2.4. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0030] The copolymer was obtained like the example 3 except using ethylene glycol 500g (10 % of the weight) instead of 200g of example 6 water. About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 148 degrees C. Next, the Soxhlet extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives and insoluble matter. Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 0.92 and number average molecular weight, 27000 and weight average molecular weight were [105000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 3.8. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0031] The copolymer was obtained like the example 1 except using example 7 poly caprolactone (number-average-molecular-weight 80000, Nippon Unicar make, tone P-787 (trademark)) 2.0kg, polybutylene-terephthalate (number average molecular weight 30000) 3.0kg, 25g (0.5 % of the weight) of acetic-anhydride zinc, and 200g (4 % of the weight) of water.

[0032] About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 133 degrees C. Next, the Soxhlet

extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives and insoluble matter. Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 0.92 and number average molecular weight, 28000 and weight average molecular weight were [49000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 1.7. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0033] The copolymer was obtained like the example 1 except using example 8 poly caprolactone (number-average-molecular-weight 80000, Nippon Unicar make, tone P-787 (trademark)) 2.0kg, polybutylene-terephthalate (number average molecular weight 30000) 3.0kg, 25g [of acetic-anhydride zinc] (0.5 % of the weight), and butanediol 500g (10 % of the weight).

[0034] About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 139 degrees C. Next, the Soxhlet extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives and insoluble matter. Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 0.86 and number average molecular weight, 29000 and weight average molecular weight were [55000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 1.9. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0035] Except that the heating temperature under example 9 nitrogen atmosphere was 280 degrees C, the copolymer was obtained like the example 1. About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 122 degrees C. Next, the Soxhlet extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives and insoluble matter. Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 1.02 and number average molecular weight, 32000 and weight average molecular weight were [73000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 1.6. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0036] Except that the heating temperature under example 10 nitrogen atmosphere was 280 degrees C, the copolymer was obtained like the example 1. About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 143 degrees C. Next, the Soxhlet extraction was performed like the example 1 and infrared-absorption-spectrum analysis was performed about extractives and insoluble matter. Consequently, it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer. Moreover, for 0.88 and number average molecular weight, 25000 and weight average molecular weight were [46000 and degree of dispersion of the limiting viscosity of this sample] 1.8. The color tone of the obtained copolymer is good and coloring was not accepted at all.

[0037] Example of comparison 1 poly caprolactone (number-average-molecular-weight 80000, Nippon Unicar make, tone P-787 (trademark)) 2.2kg, polyethylene-terephthalate (number-average-molecular-weight 25000, Unitika, Ltd. make, NES-2040) 2.8kg, and 25g (0.5 % of the weight) of acetic-anhydride zinc were put into the reactor in which pressurization and reduced pressure are possible, and the reaction was performed for 4 hours, having carried out the temperature up to 280 degrees C, and agitating under nitrogen atmosphere. The melting reactant was cooled radiationally and the copolymer was obtained, after paying out.

[0038] About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer (PERKIN ELMER) differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 208 degrees C. Next, to aliphatic polyester, it is a good solvent, the Soxhlet extraction was performed using the chloroform which is a poor solvent to the aromatic polyester, and extractives and insoluble matter were divided. Infrared-absorption-spectrum analysis was performed about the extractives (29.7 % of the weight of recovery) and insoluble matter (55.4 % of the weight). Consequently, both extractives and insoluble matter showed the infrared absorption spectrum (2950cm⁻¹ neighborhood) peculiar to the poly caprolactone, and the infrared absorption spectrum (730cm⁻¹ neighborhood) peculiar to a polyethylene

terephthalate, and it was checked that the obtained samples are aliphatic series and an aromatic polyester copolymer.

[0039] Next, limiting viscosity was 0.32 as a result of measuring the solution viscosity (a phenol +1, 1 and 2, 2-tetrachloroethane (1:1) solvent, measurement temperature:20 degree C) of this sample. The obtained copolymer was very weak.

[0040] Except that example of comparison 2 reaction time was 6 hours, the copolymer was obtained like the example 1 of comparison. About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 177 degrees C. Moreover, the limiting viscosity of this sample was 0.28.

[0041] After changing the equipment atmosphere after performing a reaction like the example 2 of example of comparison 3 comparison for 6 hours into the reduced pressure state and agitating it for 2 hours, it returned to the ordinary pressure, the melting reactant was paid out and cooled radiationally, and the copolymer was obtained. It was coloring remarkably and the obtained product was presenting brown. This is considered because decomposition was only promoted by reduced pressure operation.

[0042] Example of comparison 4 reaction time was 8 hours, and except that the heating temperature under nitrogen atmosphere was 270 degrees C, the copolymer was obtained like the example 1 of comparison. About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 247 degrees C. Moreover, the limiting viscosity of this sample was 0.63. Although, as for this sample, brittleness is improved as compared with the example 1 of comparison, it is thought that most ester exchange reactions are not advancing.

[0043] The copolymer was obtained like the example 1 of comparison except using example of comparison 5 poly caprolactone (number-average-molecular-weight 80000, Nippon Unicar make, tone P-787 (trademark)) 2.0kg, polybutylene-terephthalate (number average molecular weight 30000) 3.0kg, and 25g (0.5 % of the weight) of acetic-anhydride zinc. About the obtained sample, the melting point was measured using the Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC7. The melting point of a sample was 197 degrees C. Moreover, the limiting viscosity of this sample was 0.36.

[0044] Next, the result which performed the biodegradability evaluation about a copolymer and physical-properties evaluation which were obtained from the example and the example of comparison is explained.

Example of examination 1 aliphatic polyester amide copolymer, While when the aliphatic polyester block of low molecular weight and the aromatic-polyester block of low molecular weight copolymerize by turns shows biodegradability, and the melting point of a copolymer becomes low so that the average aromatic-polyester block length is short as mentioned above, when the average degree of polymerization of the aromatic-polyester block in a copolymer is 25 or less integer, it is reported that biodegradability is excellent (a journal OBU applied polymer science, 26 volumes, 441 pages, (1981)).

[0045] The melting point of the copolymer of an example is all falling greatly compared with a raw material aromatic polyester, and it is checked by the result of measurement that the average degree of polymerization of an aromatic-polyester block is 20 or less. Therefore, it can be said that each copolymer of an example has the outstanding biodegradability.

[0046] Furthermore, in order to evaluate the biodegradability of the copolymer shown in the example, the film of each copolymer was buried for three months in soil, and configuration observation was performed. Consequently, the detailed hole where each copolymer of an example is [that mold (mold) springs up on a film] countless has opened, and it was observed that the film configuration has collapsed clearly. Therefore, it turns out that the copolymer obtained by this invention is excellent in biodegradability.

[0047] The tensile strength of the copolymer film obtained from example of examination 2 example and the example of comparison was measured. The result is shown in Table 1. The copolymer obtained by this invention is excellent in tensile strength so that more clearly than Table 1.

[0048]

[Table 1]

	引っ張り強度 (kg/cm ²) *
実施例 1	4 2 0
実施例 2	4 6 0
実施例 3	3 7 0
比較例 1	1 9 0
比較例 2	1 6 0
比較例 4	1 4 0

* 未延伸フィルム状態で測定

[0049]

[Effect of the Invention] According to this invention, the biodegradability polyester copolymer which has the outstanding physical properties can be obtained. Physical properties, such as tensile strength and thermal resistance (melting point), are also good, and the copolymer obtained by this invention can use them for a disposable container, a cop, a sheet, a bag, a string, a film, fiber, a coating agent, a binder, mold goods, etc. while being completely decomposed in natural environment, such as soil. Furthermore, in a physic field, although it can use using the biodegradability as gradual release-ized medicine support in thread and the inside of the body for an operation, it is not necessarily restricted to this and application in a latus field can be expected.

[Translation done.]